



ÜBER KONZENTRATION UND BEWEGLICHKEIT
VON ELEKTRONEN IN ZINKOXYDEINKRISTALLEN
MIT DEFINIERTEN ZUSÄTZEN

(Auszug)

INAUGURALDISSERTATION
DER NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER FRIEDRICH-ALEXANDER-UNIVERSITÄT ERLANGEN
ZUR
ERLANGUNG DES DOKTORGRADES

Vorgelegt von **HANS RUPPRECHT**
aus **NÜRNBERG**

Druckort LONDON

Verleger PERGAMON PRESS

Druckjahr 1958

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen

Tag der mündlichen Prüfung: 20. 2. 1957

Dekan: Universitätsprofessor Dr. Th. Schneider
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. E. Mollwo
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. R. Fleischmann

Sonderdruck aus: Journal of Physics and Chemistry of Solids
1958 Vol. 6. Nr. 2/3 S. 144

ÜBER KONZENTRATION UND BEWEGLICHKEIT VON ELEKTRONEN IN ZINKOXYDEINKRISTALLEN MIT DEFINIERTEN ZUSÄTZEN

H. RUPPRECHT

Institut für Angewandte Physik der Universität Erlangen, Erlangen, Deutschland

(Received 10 October 1957)

Zusammenfassung—Es werden elektrische Leitfähigkeit und Halleffekt an synthetischen Zinkoxydeinkristallen mit Fremdzusätzen im Temperaturgebiet von 65 bis 700°K gemessen. Dabei ergibt sich ein ähnliches Verhalten wie bei anderen Halbleitern, z.B. Germanium, Silizium. Die nach Konzentration und Beweglichkeit ausgewerteten Ergebnisse werden mit den bekannten theoretischen Vorstellungen verglichen. Es gelingt unter bestimmten Voraussetzungen einen Wert für die effektive Elektronenmasse abzuschätzen.

Abstract—The electrical conductivity and Hall effect of synthetic crystals of zinc oxide with foreign atoms has been measured from 65 to 700°K. Similar results to other semiconductors, such as germanium and silicon, are found. The values of carrier concentration and mobility deduced are compared with the well-known theoretical formulae. It is possible with certain assumptions to deduce a value for the electron effective mass.

1. EINLEITUNG

KLARE Aussagen über den Leitungsmechanismus in Halbleitern lassen sich nur dann machen, wenn es gelingt getrennt die beiden charakterisierenden Größen der elektrischen Leitfähigkeit σ , nämlich die Ladungsträgerkonzentration n und die elektrische Beweglichkeit μ , sowie deren Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen. Diese Aufgabe wird z.B. gelöst durch Messung des Halleffekts, der unmittelbare Angaben über die Trägerkonzentration liefert. Aus der ebenfalls gemessenen Leitfähigkeit $\sigma = en\mu$ erhält man dann die Beweglichkeit μ . An mehreren Halbleitern sind auf diesem Wege einwandfreie Daten gewonnen worden. Bei Germanium, Silizium und den Verbindungen vom Typ $A_{III}B_V$ im besonderen liegen ausser den Werten für das reine Material auch solche für absichtlich dotiertes Material vor.⁽¹⁻⁶⁾ Im Rahmen der am hiesigen Institut laufenden Arbeiten über Zinkoxyd war es wünschenswert, auch über dieses Material möglichst präzise Angaben sowohl für reines als auch absichtlich dotiertes Material zu erhalten. Bislang lagen für Zinkoxyd Halleffektmessungen nur an dünnen

Schichten,⁽⁷⁾ Sinterproben und stark verunreinigten Kristallen vor.^(8,9)

2. HERSTELLUNG DER KRISTALLE MIT ZUSÄTZEN

Die Einkristalle wurden nach einer bei BOGNER und MOLLWO⁽¹⁰⁾ beschriebenen Methode durch Oxydation von Zink in der Dampfphase und anschliessende Kondensation hergestellt. Zur Erzeugung eines Wasserstoff- oder Zinküberschusses wurden die Kristalle in der entsprechenden Atmosphäre nachträglich erhitzt.^(11,12) Durch zusätzliche Verdampfung von Kupfer oder Indium während der Züchtung liess sich je nach Verdampfungstemperatur ein definierter Gehalt an Indium oder Kupfer erzeugen.⁽¹⁰⁾

Kristalle mit einem Zink-, Wasserstoff- oder Indiumgehalt zeigten bei Zimmertemperatur eine Leitfähigkeitszunahme, welche für Indiumzusatz bis $400\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ betrug gegenüber einer Leitfähigkeit von $1\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei undotierten Kristallen, Kupferzusatz bewirkte eine Leitfähigkeitserniedrigung bis auf $\sigma(300^\circ\text{K}) = 10^{-3}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Die bei den Messungen verwendeten Kristalle waren in



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546223_0107

Form hexagonaler Prismen (Bleistifte) gewachsen. Ihre Länge betrug zwischen 8 und 10 mm, der Durchmesser etwa 0,5 mm. Um bei den Messungen unterhalb Zimmertemperatur einen guten Kontakt zwischen Sonden und Kristall zu erzielen, wurde an den entsprechenden Stellen flüssiges Indium (Schmelzpunkt: 156°C) mit einer erwärmten Stahlnadel aufgetragen.

3. BESCHREIBUNG DER APPARATUR

Die Apparatur bestand aus einem zylindrischen Vakuumgefäß (Messing), in welchem die Polschuhe eines Magneten (Fabrikat: Leybold) weich eingelötet waren (Abb. 1). Der Luftspalt zwischen den Polen betrug 13 mm, der Durchmesser der Polflächen 12 mm. Damit liess sich eine Kraft-

flussdichte von 6300 Gauss erreichen. Bei dieser Geometrie ist mit Inhomogenität des Magnetfeldes zwischen den Stirnflächen der Polschuhe zu rechnen. Da sich der Kristall jedoch während einer Messreihe immer an der gleichen Stelle im Magnetfeld befand, und bei den kleinen Kristalldimensionen das Feld im Kristallinnern konstant ist, kann eine etwaige Inhomogenität nur zu einem konstanten Fehler für alle Messergebnisse führen, die Temperaturabhängigkeit wird nicht beeinflusst.

Die Eichung des Magnetfeldes geschah durch Messung des Spannungsstosses beim Ein- bzw. Ausschalten des Magnetfeldes mittels einer Probspule bekannter Windungsfläche. Als Anzeigeeinstrument diente ein spannungsempfindliches Galvanometer (HSG Ruhstrat, 17 sec. Schwingungsdauer). Als Vergleichsnormale wurde das Feld einer langgestreckten Spule verwendet (2 cm Durchmesser, 40 cm Länge).

In das Vakuumgefäß konnten je nach Wahl des Temperaturgebietes ober- oder unterhalb Zimmertemperatur zwei verschiedene Einsätze eingebracht werden. (Abb. 1 und 2.) Bei hohen Temperaturen verhinderte ein zusätzlicher, wassergekühlter Kupferbehälter zwischen den

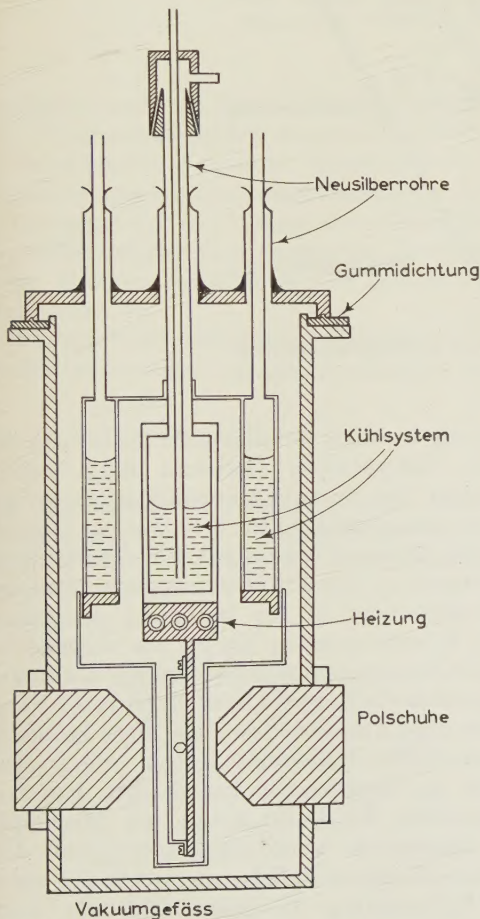


ABB. 1. Vakuumgefäß mit Einsatz für Messungen unterhalb Zimmertemperatur.

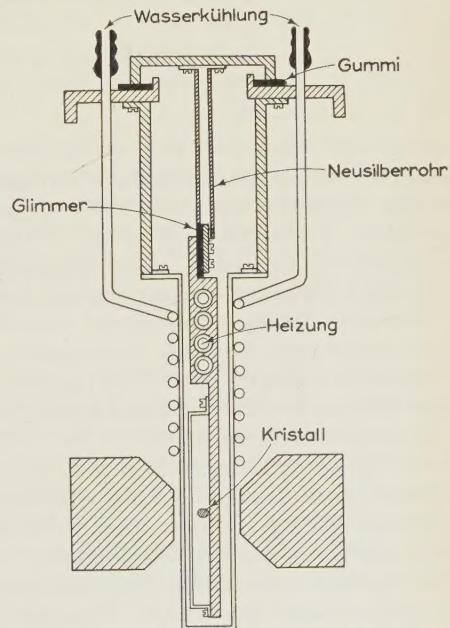


ABB. 2. Einsatz für Messungen oberhalb Zimmertemperatur.

Polschuhen eine unerwünschte Erwärmung derselben durch Abstrahlung des Kristallträgers.

Die Kristallhalterung erfolgte in beiden Fällen auf die gleiche Art (Abb. 3). Elektroden und Sondenführung waren auf eine Kupferplatte mit einer dünnen Glimmerfolie isoliert aufgeschraubt. Die Sonden aus Kupfer standen sich paarweise gegenüber, um einen einseitigen Druck auf den Kristall zu vermeiden, und wurden durch schwache Wolframfedern angedrückt. Als Sonden-schneiden dienten für Messungen oberhalb Zimmertemperatur Platinfolien. Um bei Messungen

Zwischentemperaturen liessen sich durch elektrisches Aufwärmen eines Kupferklotzes an der Grundplatte einstellen. Der Einsatz für Temperaturen über 300°K glich bis auf das hier fehlende Kühlsystem dem eben beschriebenen.

4. MESSANORDNUNG UND MESSTECHNIK

Die Leitfähigkeit wurde nach der üblichen Sondenmethode aus dem Spannungsabfall längs der Stromrichtung mit einem Elektrometervverstärker (Friescke & Höpfner, FH 408) schwingender Kondensator) bestimmt. Die Hall-

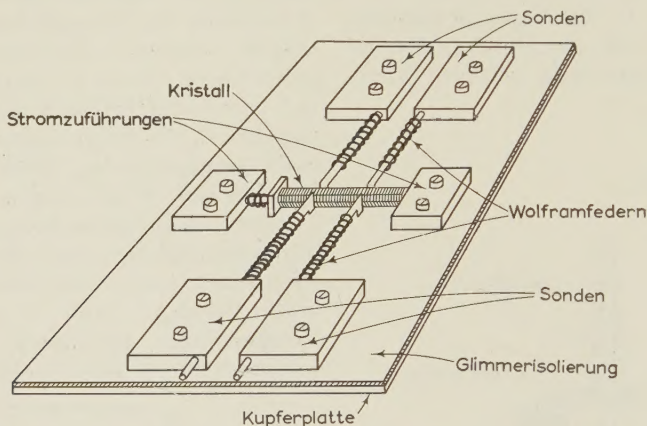


ABB. 3. Kristallhalterung mit Sonden für Leitfähigkeits- und Hall-effektmessungen. (Der Kristall ist stark vergrößert gezeichnet.)

unterhalb Zimmertemperatur auch an den Stromzuführungen einen guten Kontakt zu erreichen, waren die Kupferflächen mit einer dünnen Indiumschicht überzogen. Ein guter Wärmekontakt zwischen Kristall und Grundplatte wurde dadurch erzielt, dass eine Stromzuführung direkt ohne Glimmerisolierung angeschraubt war. Die Temperaturmessungen oberhalb Zimmertemperatur erfolgten mit einem Pallaplat- Thermoelement, unterhalb Zimmertemperatur mittels eines Manganin-Konstantan-Thermopaars.

Für die Messungen unterhalb 300°K war die Grundplatte an ein Kühlgefäß aus Kupfer festgeschraubt. Ein zweites Kühlsystem hielt Wärmestrahlung aus der Wand des Vakuumtopfes fern. Beide Kühlgefäße waren durch Neusilberrohre an den Abschlussdeckel des ganzen Einsatzes befestigt. Durch Abpumpen der flüssigen Luft wurden Temperaturen bis zu 65°K erreicht.

spannung wurde in Belastung der Hallstrecke mit einem Galvanometer (Ruhstrat $R_{\text{Galv.}} = 27\Omega$) gemessen. Die Spannungsempfindlichkeit der gesamten Anordnung (etwa $5 \cdot 10^{-7}$ V/Skt.) wurde bei jeder Messung kontrolliert. Eine Verfälschung der Messwerte durch Kontaktwiderstände an den Hallsonden war in der benutzten Anordnung (Abb. 4) nicht möglich. Da bei der verwendeten grossen Anzeigeempfindlichkeit infolge des starken Potentialabfalls längs des Kristalls (etwa 0,5 V/cm) bereits ohne Magnetfeld eine merkliche Spannung zwischen den Hallsonden auftrat, wurde diese durch ein Potentiometer kompensiert. Die Proportionalität der Hallspannung mit Magnetfeld und Stromstärke wurde wiederholt geprüft. Um störende Temperatureffekte auszuschliessen wurde die Hallspannung in jedem Fall für beide Richtungen des Magnetfeldes bestimmt. Bei Messungen oberhalb Zimmertemperatur wurde

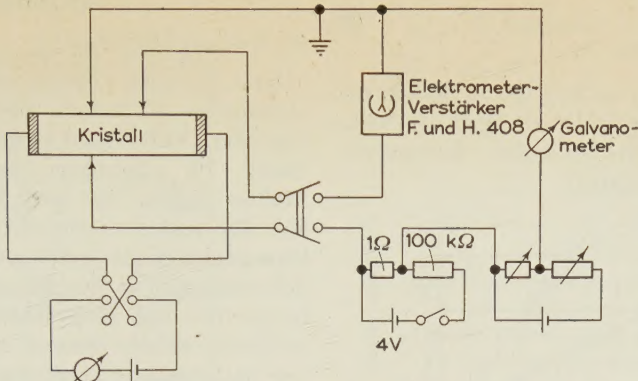


ABB. 4. Schema der Messanordnung. Über einen Eichteiler ($1\Omega : 100\text{ k}\Omega$) konnte die Empfindlichkeit der gesamten Anordnung bei jeder Halleffektmessung geprüft werden. Mit dem zweiten Potentiometerkreis wurde eine bereits ohne Magnetfeld vorhandene Potentialdifferenz zwischen den Hallsonden kompensiert.

ausserdem noch die Stromrichtung kommutiert. Um Temperatenausgleich zu erhalten, wurde bis zu einer Stunde abgewartet. Besteht nämlich ein Temperaturgradient in Längsrichtung der Probe, so überlagert sich bei Anlegen eines Magnetfeldes der Hallspannung eine sogenannte Nernstspannung. Diese ist unabhängig von Stromrichtung und -stärke.⁽⁶⁾

Bei Proben mit rechteckigem Querschnitt gilt für die Hallspannung:

$$U_H = R_H \frac{I \cdot B}{a} \quad (1)$$

R_H Hallkonstante $= f/en$ ($f = 1$ bzw. $3\pi/8$ $e =$ Elektronenladung, $n =$ Ladungsträgerkonzentration); $I =$ Stromstärke; $B =$ Kraftflussdichte; $a =$ Probendicke.

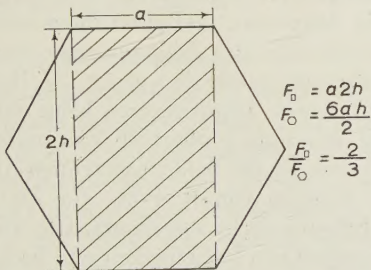


ABB. 5. Zur Hallspannung in Proben mit sechseckigem Querschnitt. (Näheres im Text.)

Nimmt man an, dass bei Proben mit Sechseckprofil nur der in Abb. 5 schraffierte Teil des Querschnittes zum Halleffekt beiträgt, so muss bei Anwendung obiger Formel der durch den Kristall fließende Gesamtstrom im Verhältnis der beiden Flächen reduziert werden. Dies ergibt den Faktor $2/3$. Die Auswertung der Halleffektmessungen wurde also in unserem Falle nach folgender Formel vorgenommen:

$$U_H = \frac{2}{3} R_H \frac{IB}{a} \quad (2)$$

Um diese Überlegungen experimentell nachzuprüfen, wurden aus Wismutmetall Proben mit den entsprechenden Profilen hergestellt. (Kantenlänge 2 mm.) Das Experiment ergab den Faktor 0,5. Diese Abweichung vom theoretischen Wert 0,66 ist wohl auf Unterschiede im kristallinen Gefüge der beiden Probestücke zurückzuführen.

Zur Verbesserung des Kontaktes zwischen Kristall und Sonden war bei Messungen unterhalb Zimmertemperatur Indium aufgetragen worden. Da nach Abb. 6 die Hallspannung wesentlich vom Verhältnis „Sondenbreite“ zu Kristalldurchmesser abhängt, sollten diese Indiumstreifen möglichst schmal gehalten werden. Dieser Effekt wurde bei der Berechnung der Hallspannung mitberücksichtigt.

Die Ladungsträgerkonzentration wurde aus der Gleichung:

$$n = f \frac{1}{eR_H} \text{ bestimmt.} \quad (3)$$

Dabei wurde gesetzt: $f = 3\pi/8$ bei Kristallen mit geringen Zusatzkonzentrationen. (Fall der Nichtentartung). $f = 1$ z.B. bei hohen Indiumkonzentrationen (Entartungsfall).

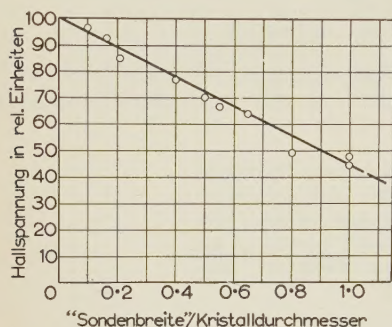


ABB. 6. Abhängigkeit der Hallspannung vom Verhältnis der Breite der Indiumstreifen zum Kristalldurchmesser.

Für die Hallbeweglichkeit μ_H gilt:

$$\mu_H = R_H \cdot \sigma. \quad (4)$$

Die Ströme durch den Kristall betrugen bei Zimmertemperatur zwischen 0,1 mA und 50 mA je nach Leitfähigkeit der Probe, und waren so bemessen, dass eine Störung durch Joule'sche Erwärmung des Kristalls ausgeschlossen war.⁽¹³⁾ Mit abnehmender Temperatur wurde im allgemeinen auch die Stromstärke vermindert. Bei konstanter Geometrie, konstantem Magnetfeld und konstanter Leistungsaufnahme pro Volumen des Probekörpers ergibt sich aus Gl. (1) folgende Abhängigkeit der Hallspannung von Beweglichkeit und Elektronenkonzentration.

$$U_H = \text{const} \left(\frac{\mu}{n} \right)^{1/2}. \quad (5)$$

Die Hallspannung nimmt also, wenn die Beweglichkeit unabhängig von der Elektronenkonzentration ist, mit steigender Elektronenkonzentration ab. Gutleitende Proben müssen also bei gleicher Hallspannung stärker als schlechtleitende belastet werden. Genaue Messungen oberhalb Zimmertemperatur waren an Kristallen mit hohem Störstellengehalt nicht mehr möglich.

5. MESSUNGEN

(a) Kristalle ohne Zusätze

Kristalle ohne Zusätze erwiesen sich in ihrem elektrischen Verhalten sehr unterschiedlich. So kann die Leitfähigkeit längs der c -Achse um den Faktor 10 schwanken. Sondenmessungen vom Mollwo zeigen, dass auch über den Querschnitt hin, also senkrecht zur c -Achse, mit starken Inhomogenitäten zu rechnen ist. Da durch solche Schwankungen in der Störstellenverteilung Leitfähigkeits- und Halleffektmessungen erheblich verfälscht werden können, wurde versucht durch eine nachträgliche Erhöhung der Donatordichte solche durch die Züchtung bedingten Störeffekte zu beseitigen.

(b) Kristalle mit nachträglicher Wasserstoffbehandlung

Die bei einer Wasserstoffbehandlung⁽¹²⁾ zusätzlich homogen verteilten Störstellen lassen sich ohne Schwierigkeiten nur in Konzentrationen herstellen, die zu Leitfähigkeiten von etwa $\sigma(300^\circ\text{K}) = 15 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ führen. Um die erwähnten Störungen durch Inhomogenitäten zu beseitigen, schien es zweckmässig Kristalle mit geringer Grundleitfähigkeit zu benutzen. Die bei diesen Messungen verwendeten Kristalle waren mit einem geringem Kupferzusatz hergestellt worden und hatten bei Zimmertemperatur eine Leitfähigkeit von $0,1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Lag die Gesamtleitfähigkeit unterhalb $\sigma(300^\circ\text{K}) = 1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ so verfälschten bei tiefen Temperaturen Oberflächeneffekte die Messungen.^(13,14) Zudem traten dann Kontaktschwierigkeiten an den Sonden auf.

Abb. 7 zeigt den Verlauf von Leitfähigkeit und Elektronenkonzentration gegen $1/T$ aufgetragen. Nach Abb. 7 steigt die Leitfähigkeit unterhalb Zimmertemperatur zunächst an, erreicht bei etwa 200°K ein Maximum und sinkt dann wieder ab. Die Konzentration der Ladungsträger verläuft in dieser Auftragungsweise, $\ln n$ gegen $1/T$, linear und zeigt bei höheren Temperaturen keine merkliche Sättigung. Messungen oberhalb Zimmertemperatur wurden wegen der bald einsetzenden Ausdiffusion und anderen von R. POHL zur Zeit untersuchten Effekten nicht ausgeführt. Die Temperaturabhängigkeit von Leitfähigkeit und Elektronenkonzentration wird mit steigender Dotierung geringer. Die Beweglichkeit wächst bei abnehmender

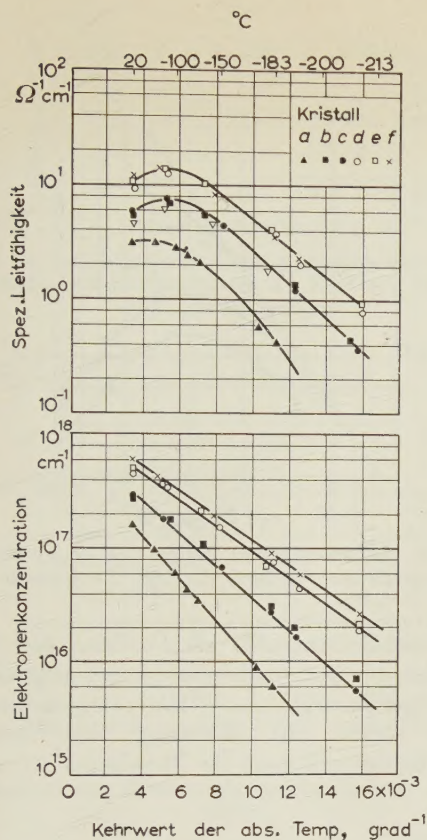


ABB. 7. Leitfähigkeit und Elektronenkonzentration von wasserstoffbehandelten Kristallen als Funktion der abs. Temperatur. Kristall (a) war bei 50 at und 600°C 20 min erhitzt worden, Kristalle (b), (c) bei 40 at und 700°C 5 min; Kristalle (d), (e), (f) bei 70 at und 700°C 5 min.

Temperatur näherungsweise mit $T^{-3/2}$ an und zwar umso weiter zu tiefen Temperaturen hin, je kleiner der Störstellengehalt ist, erreicht dann ein Maximum und nimmt bei noch tieferen Temperaturen wieder ab (Abb. 8).

(c) Kristalle mit Zinküberschuss

Die Kristalle wurden nach der bei SCHAROWSKY⁽¹¹⁾ beschriebenen Methode in einer Zinkdampf-atmosphäre erhitzt. Wegen der langsamen Eindiffusion waren besonders unterhalb 1000°C lange Zeiten nötig, um eine homogene Störstellenverteilung zu erreichen. Bei 950°C z.B. wurden Kristalle mit einem Radius von etwa 0,3 mm 50 Stunden der Zinkdampf-atmosphäre ausgesetzt. Wegen der um Größenordnungen rascheren Ausdiffusion⁽¹⁵⁾ kann

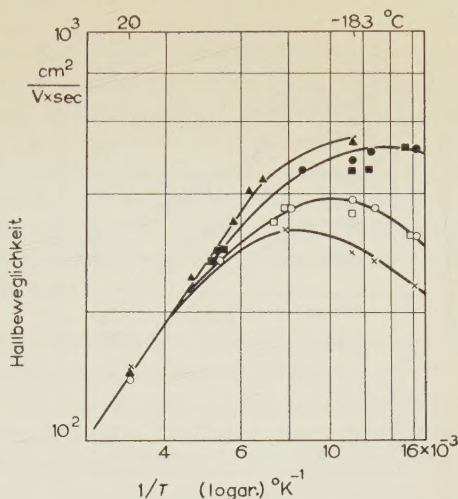


ABB. 8. Hallbeweglichkeit der in Abb. 7 gemessenen Kristalle als Funktion der abs. Temperatur.

man jedoch bei Temperaturen über 1200°C trotz sofortigen Abschreckens der Ampulle in Wasser keine homogene Störstellenverteilung erwarten, die Überschusskonzentration wird zum Kristallrand hin abnehmen.

In Abb. 9 ist wieder $\ln \sigma$ und $\ln n$ gegen $1/T$ aufgetragen. Die Leitfähigkeit zeigt das gleiche Verhalten wie bei wasserstoffbehandelten Kristallen. Ihre Temperaturabhängigkeit nimmt mit steigendem Zinküberschuss ab. Nach Abb. 9 konnte auch bei zinkdotierten Kristallen keine Sättigung der Elektronenkonzentration festgestellt werden, obwohl bis 700°K gemessen wurde. Bei grösserem Zinküberschuss verlaufen die Kurven der Elektronendichte in dieser Auftragungsweise nicht mehr linear, sondern gekrümmt. Die Beweglichkeit wächst bei Kristallen mit geringem Zinküberschuss ebenfalls praktisch mit $T^{-3/2}$ an, geht dann über ein Maximum und fällt schliesslich wieder ab. Mit steigendem Zinkgehalt rückt das Maximum zu höheren Temperaturen vor. (Abb. 10).

(d) Kristalle mit Indiumzusatz

Kristalle mit Indiumgehalt zeigen eine bläuliche Färbung, die mit wachsender Dotierung immer intensiver wird.⁽¹⁰⁾ Die Leitfähigkeit lag zwischen $50 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ und $400 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei Zimmertemperatur. In ihrem elektrischen Verhalten streuten die Kristalle einer Züchtung nur geringfügig. Die

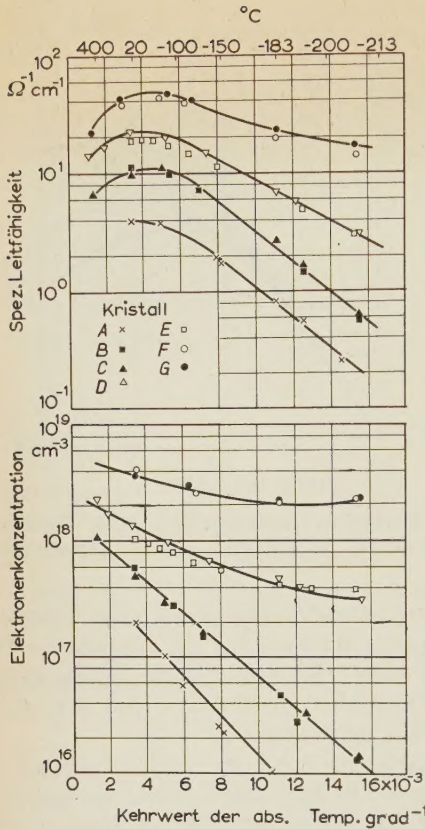


ABB. 9. Leitfähigkeit und Elektronenkonzentration von Kristallen mit Zinküberschuss als Funktion der abs. Temperatur. Kristall A war bei 850°C 8 Std. in einer Zinkatmosphäre erhitzt worden, Kristall B, C bei 950°C, 50 Std., Kristall D, E bei 1200°C, 4 Std., Kristall F, G bei 1320°C, 1 Std.

Änderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur wurde, wie Abb. 11 zeigt, mit steigendem Indiumgehalt geringer. An Kristallen mit Leitfähigkeiten über 200 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ konnte keine Änderung der Leitfähigkeit in dem untersuchten Temperaturgebiet festgestellt werden. Die Ladungsträgerkonzentration war für alle Kristalle von T unabhängig. Selbst bei Verwendung eines höchstempfindlichen Anzeigeinstruments (Zernicke Zc Galv. Empf. 10^{-8} V/Skt) konnte innerhalb der Messgenauigkeit keine Änderung festgestellt werden. Nach Abb. 12 nimmt die Beweglichkeit bei Zimmertemperatur mit wachsendem Indiumüberschuss geringfügig ab.

In Abb. 13 wird die elektrisch bestimmte

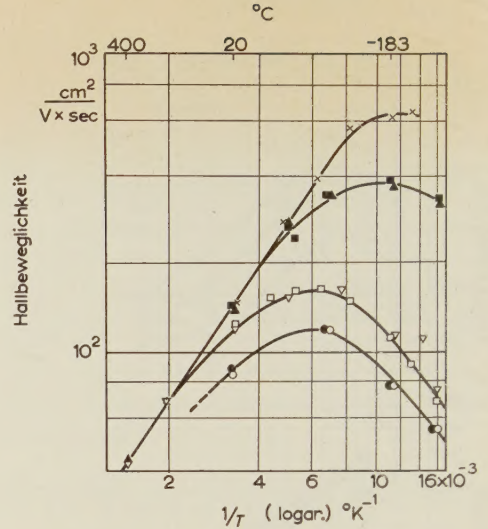


ABB. 10. Hallbeweglichkeit der in Abb. 9 gemessenen Kristalle als Funktion der abs. Temperatur.

Elektronenkonzentration als Funktion der Leitfähigkeit mit dem spektralanalytisch gemessenen Indiumgehalt verglichen.⁽¹⁰⁾ Die spektroskopischen Werte stellen eine Mittelung über mehrere Kristalle dar.

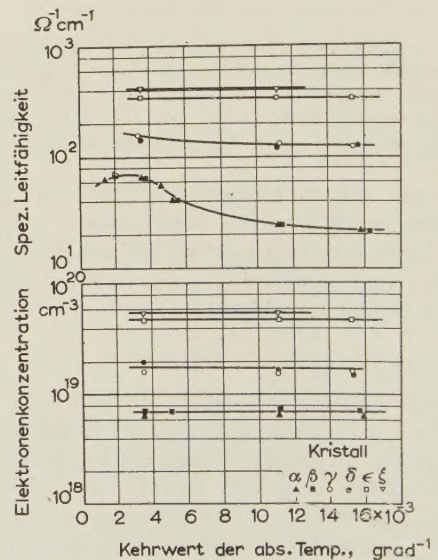


ABB. 11. Leitfähigkeit und Elektronenkonzentration von Kristallen mit Indiumgehalt als Funktion der abs. Temperatur.

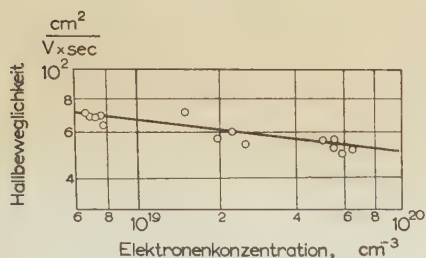


ABB. 12. Hallbeweglichkeit von Kristallen mit Indiumgehalt bei Zimmertemperatur als Funktion der Elektronenkonzentration.

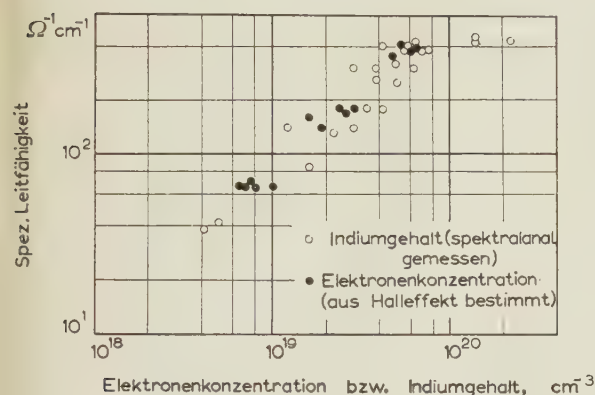


ABB. 13. Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur in Abhängigkeit von Elektronenkonzentration bzw. Indiumgehalt.

6. DISKUSSION DER HALLEFFEKTMESSUNGEN

(a) Inhomogene Störstellenverteilung über den Kristallquerschnitt

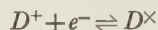
Unbehandelte oder nur kurze Zeit in einer Wasserstoffatmosphäre erhitzte Kristalle zeigen eine ähnliche Temperaturabhängigkeit ihrer Ladungsträgerkonzentration, wie sie für Kristalle mit sehr hohem Zinküberschuss gefunden wurde.

Die Vermutung, dass eine derartige Temperaturabhängigkeit der gemessenen Elektronenkonzentration auf inhomogene Störstellenverteilung senkrecht zur Längsachse der Kristalle zurückzuführen ist, wird durch ein bei KRÖGER *et al.*,⁽¹⁵⁾ diskutiertes Modell gestützt. Der Probekörper ist dabei aus zwei in sich homogenen Bereichen aufgebaut. Dann kann man wie bei einer ganz homogenen Probe die Hallspannung durch eine Gleichung der Form $U_H = R_H IB/a$ darstellen. Die Konstante R_H ist dabei in komplizierter Weise von den Geometrieverhältnissen und den elektrischen

Eigenschaften der Einzelbereiche abhängig. Setzt man in die massgebende Formel⁽¹⁵⁾ plausible Werte für die Teilbereiche ein und berechnet die Elektronenkonzentration nach $n = f/eR_H$ so ergibt sich in Abhängigkeit von der Temperatur eine ähnlich gekrümmte Kurve, wie sie die in Zinkdampf hochdotierten Kristalle zeigen. Es bestehen jedoch auch andere Möglichkeiten, die Krümmung der Kurven zu erklären, z.B. Verschiebung des Fermi-niveaus in einem Kontinuum von Haftstellen.

(b) Diskussion der Ladungsträgerkonzentration bei homogener Störstellenverteilung

In den Kristallen sind neben den absichtlich eingebrachten Donatoren auch durch den Züchtungsprozess bedingte Verunreinigungen enthalten. Über Konzentration und energetische Lage dieser Störstellen lassen sich keine bestimmten Aussagen machen. Wir wollen von der Voraussetzung ausgehen, dass die Konzentration der Verunreinigungen klein ist gegenüber der zusätzlich eingebrachten Donatordichte. Diese Annahme wird gerechtfertigt durch die starke Dotierung der Kristalle. Die zusätzliche Leitfähigkeit war stets gross gegen die der undotierten Kristalle. Ebenso wird für die theoretische Auswertung der Einfluss von andersartigen Haftstellen (z.B. Gitterbaufehler) vernachlässigt. Wir betrachten also nur eine Störstellenart mit einem diskreten Energieniveau. Dann wird die Elektronenkonzentration im Gleichgewicht nur durch die Dissoziation dieser zusätzlichen Donatoren gegeben, also der Zink-, Wasserstoff- oder Indiumatome. Das Gleichgewicht ist durch folgende Reaktion bestimmt:



(e^- Elektron; D^+ dissoziierte Störstelle; $D^\times$ neutrale Störstelle).

Wendet man auf obige Reaktionsgleichung das Massenwirkungsgesetz an, so erhält man für die Konzentration der freien Ladungsträger im Fall der Nichtentartung die Beziehung

$$\frac{n^2}{N_D - n} = d^{-1}K \quad (6)$$

mit

$$K = 2 \left(\frac{2\pi m_e k}{h^2} \right)^{3/2} T^{3/2} \exp(-E_D/kT).$$

N_D = Gesamtkonzentration der Störstellen ;
 n = Elektronenkonzentration ; E_D = Abtrennarbeit ; d = Entartungsfaktor der Störstelle.

d nimmt die Werte 2 oder $1/2$ an, je nachdem ob bei den ionisierten Donatoren die Spins kompensiert sind oder nicht. Daraus ergibt sich für tiefe Temperaturen die Näherungsformel :

$$n = \sqrt{(N_D \cdot K)} = (2N_D)^{1/2} \left(\frac{2\pi m_{\text{eff}} k}{h^2} \right)^{3/4} \quad (7)$$

$$\times T^{3/4} d^{-1/2} \exp(-E_D/2kT).$$

Tragen wir nun den Logarithmus der experimentell ermittelten Elektronenkonzentration n multipliziert mit dem Faktor $T^{-3/4}[(2\pi m_{\text{eff}} k)/h^2]^{-3/4}$ gegen $1/T$ auf, so erhalten wir durch Extrapolation des Kurvenverlaufs bei tiefen Temperaturen für $T \rightarrow \infty$ nach Gl. (7) als Ordinate $(2N_D)^{1/2} d^{-1/2}$.

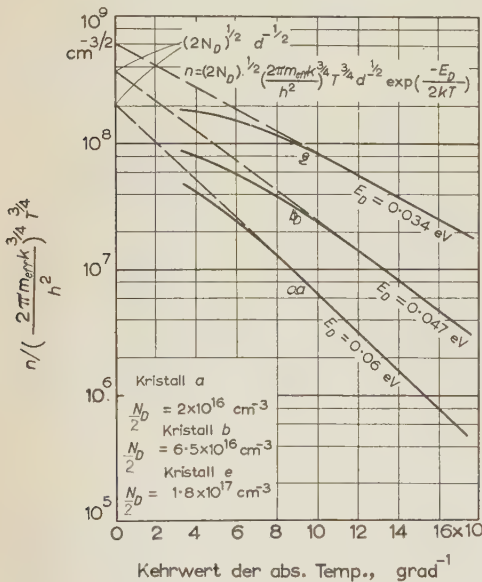


ABB. 14. Zur Berechnung der Störstellendichte N_D . (Näheres im Text.)

Daraus können wir bei bekanntem dN_D berechnen (Abb. 14). Aus der Steigung der Kurven bei tiefen Temperaturen lässt sich die Abtrennarbeit nach Gl. (7) bestimmen. Für wasserstoffbehandelte Kristalle lag E_D zwischen 0,06 eV und 0,03 eV.

Unter Verwendung der freien Elektronenmasse für m_{eff} erhalten wir Werte für N_D , welche

wesentlich niedriger liegen, als die bei Zimmertemperatur gemessenen Elektronendichten. Nun muss N_D einerseits grösser sein als die Elektronenkonzentration bei Zimmertemperatur, andererseits sollte N_D niedriger liegen als der aus den Tieftemperaturwerten extrapolierte Grenzwert für $T \rightarrow \infty$. Man kann diese Werte aus den experimentellen Punkten mit Hilfe der Gl. (7) gewinnen, wenn man eine von der freien Elektronenmasse abweichende effektive Masse benützt. Mit den beiden genannten Grenzwerten erhält man für den Fall der Wasserstoffbehandlung folgende Abschätzungen :

$$(a) \quad 0,14 < \frac{m_{\text{eff}}}{m_0} < 0,35$$

Kristall $(b) \quad 0,23 < \frac{m_{\text{eff}}}{m_0} < 0,52$

$$(c) \quad 0,36 < \frac{m_{\text{eff}}}{m_0} < 0,58.$$

Dabei war mit einem Entartungsfaktor $d = 2$ gerechnet worden, den beiden Einstellmöglichkeiten des Elektrons im Wasserstoffatom entsprechend.

(c) Beweglichkeit

Der Zahlenfaktor f in Formel (3) liegt zwischen 1 und 1,9 und lässt sich für die einzelnen Streuprozesse exakt angeben.^(3,18) Tragen nun mehrere Streuvorgänge gleichzeitig zur Beweglichkeit bei, ist eine genaue Bestimmung des Zahlenwertes unsicher. Es wurde daher in unserem Fall bei Kristallen mit Zink- oder Wasserstoffdotierung immer mit dem Faktor $f = 3\pi/8$ gerechnet (Grundgitterstreuung). Im Falle der indiumdotierten Kristalle liegt die Elektronenkonzentration so hoch, dass mit Entartung des Elektronengases zu rechnen ist. Hier wurden daher die Beweglichkeiten mit $f = 1$ aus den Messungen berechnet.

Kristalle mit Zink- oder Wasserstoffdotierung. Bei Kristallen mit Zink- oder Wasserstoffdotierung ändert sich die Beweglichkeit im Gebiet der Zimmertemperatur etwa mit $T^{-3/2}$. Nach Berechnungen von SHOCKLEY und BARDEEN⁽¹⁸⁾ ist eine derartige Temperaturabhängigkeit auf die Streuung von Ladungsträgern am Grundgitter zurückzuführen.

Es gilt :

$$\mu_H = AT^{-3/2}. \quad (8)$$

Dieses Gesetz konnte bei Kristallen mit Wasserstoffgehalt zwischen 120°K und 300°K mit guter Näherung bestätigt werden, bei Kristallen mit Zinküberschuss waren die Messungen bis zu Temperaturen von 700°K fortgeführt worden und ergaben die gleiche Temperaturabhängigkeit. Deutliche Abweichungen von dem $T^{-3/2}$ -Gesetz, wie sie bei Berücksichtigung der anisotropen Bänderstruktur⁽¹⁹⁾ oder der Streuung der Ladungsträger an optischen Gitterschwingungen neben den akustischen⁽²⁰⁾ zu erwarten sind, wurden nicht beobachtet. Bei steigender Dotierung und bei tiefen Temperaturen ist ein Übergang zur Streuung der Elektronen an ionisierten Störstellen zu erwarten. Dieser Streuprozess ist zuerst von Conwell-Weisskopf^(21,3) rechnerisch behandelt worden. Danach ergibt sich für die Beweglichkeit näherungsweise folgende Abhängigkeit :

$$\mu_H = BT^{3/2}. \quad (9)$$

Dabei wächst B mit abnehmender Konzentration der ionisierten Störstellen.⁽³⁾ Die experimentellen Ergebnisse scheinen durch diesen Prozess erklärbar zu sein. Qualitativ lässt sich also der experimentell gemessene Verlauf der Hallbeweglichkeit als Funktion der Temperatur durch die Wirkung der Streuung an Schallquanten und ionisierten Störstellen beschreiben :

Kristalle mit Indiumüberschuss. Nehmen wir bei Kristallen mit Indiumgehalt ebenfalls eine effektive Masse von $m_{\text{eff}} \approx 0,3m_0$ an, so befinden wir uns auf Grund der hohen Ladungsträgerdichten bereits im Entartungsgebiet, und es müssten die von JOHNSON und LARK-HOROVITZ⁽¹⁹⁾ angegebenen Beziehungen zwischen Beweglichkeit und Elektronenkonzentration gelten.

$$\mu_H = \frac{4}{\pi} \left[\frac{\pi}{3} \right]^{1/3} \frac{e}{\hbar n^{2/3}} \quad (10)$$

$$\sigma = \frac{4}{\pi} \left[\frac{\pi}{3} \right]^{1/3} \frac{e^2}{\hbar} n^{1/3} \quad (11)$$

Experimentell ergibt sich aber nach Abb. 13 eine viel geringere Abhängigkeit zwischen μ bzw. σ und n . Dabei stimmt die Ladungsträgerkonzentration

n gut mit der spektralanalytisch bestimmten Indiumkonzentration überein.⁽¹⁰⁾ PEARSON und BARDEEN⁽¹⁾ konnten bei ihren Messungen der Elektronenkonzentration an Silizium ebenfalls die von JOHNSON und LARK-HOROVITZ⁽¹⁹⁾ aufgestellten Gleichungen nicht bestätigen. Über eine neuere theoretische Behandlung der Beweglichkeit im Entartungsgebiet vgl.⁽²³⁾

7. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wird über Leitfähigkeits- und Halleffektmessungen an synthetischen Zinkoxydeinkristallen mit definierten Fremdzusätzen im Temperaturintervall von 65°K bis 700°K berichtet. Die experimentellen Ergebnisse bezüglich Elektronenkonzentration in Abhängigkeit von der Temperatur lassen sich, wie an wasserstoffbehandelten Kristallen gezeigt wurde, unter Annahme eines einzigen Donatorenniveaus und einer effektiven Elektronenmasse von $m_{\text{eff}} \approx 0,3m_0$ erklären. Als Abtrennarbeiten ergaben sich aus diesem Modell Werte zwischen 0,06 eV und 0,034 eV.

Die Beweglichkeit der Ladungsträger wird im Gebiet der Zimmertemperatur durch Grundgitterstreuung bestimmt, $\mu_H = AT^{-3/2}$. Zu tieferen Temperaturen hin macht sich eine Streuung an ionisierten Störstellen bemerkbar.

Indiumdotierte Kristalle zeigten wegen der hohen Störstellendichte nur noch eine geringe Temperaturabhängigkeit in ihrem elektrischen Verhalten.

Herrn Professor Dr. E. MOLLWO möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein stets förderndes Interesse aufrichtig danken. Herrn Dr. G. HEILAND danke ich für manche Hilfe.

Die Arbeit wurde durch Leihgaben der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

LITERATUR

1. PEARSON G. L. und BARDEEN J. *Phys. Rev.* **75**, 865–883 (1949).
2. MORIN F. J. und MAITA J. P. *Phys. Rev.* **96**, 28–35 (1954).
3. DEBYE P. P. und CONWELL E. M. *Phys. Rev.* **93**, 693–706 (1954).
4. MORIN F. J. und MAITA J. P. *Phys. Rev.* **94**, 1525–1529 (1954).
5. WEISS H. *Z. Naturforsch.* **8a**, 463–469 (1953).
6. MADELUNG O. und WEISS H. *Z. Naturforsch.* **9a**, 527–534 (1954).

7. INTERNANN K. und STÖCKMANN F. *Z. Phys.* **132**, 10–16 (1951).
8. HAHN E. E. *J. Appl. Phys.* **22**, 855–863 (1951).
9. HARRISON S. E. *Phys. Rev.* **93**, 52–62 (1954).
10. BOGNER G. und MOLLWO E. *J. Phys. Chem. Solids* (1957).
11. SCHAROWSKY E. *Z. Phys.* **135**, 318–330 (1953).
12. MOLLWO E. *Z. Phys.* **138**, 478–488 (1954).
13. HEILAND G. *Z. Phys.* **142**, 415–432 (1955).
14. HEILAND G. *Z. Phys.* **138**, 459–464 (1954).
15. POHL R. *Dissertation Erlangen* 1957.
16. KRÖGER F. A., VINK H. J. und VOLGER J. *Philips Res. Rep.* **10**, 39–76 (1955).
17. SPENKE E. *Elektronische Halbleiter*. Springer Verlag Berlin (1955).
18. SHOCKLEY W. *Electrons and Holes* Norstrand, Co. New York (1950).
19. HERRING C. *Bell. Syst. Techn. J.* **34**, 237 (1955).
20. FRÖHLICH H. und MOTT W. F. *Proc. Roy. Soc. A* **171**, 496 (1939).
HOWART A. und SONDHEIMER E. *Proc. Roy. Soc. A* **219**, 53 (1953).
21. CONWELL E. und WEISSKOPF V. F. *Phys. Rev.* **69**, 258A (1946); **77**, 388–390 (1950).
22. JOHNSON V. A. und LARK-HOROVITZ K. *Phys. Rev.* **71**, 374–375 (1947).
23. CONWELL E. *Phys. Rev.* **103**, 51 (1956).

Lebenslauf

Am 3. März 1930 wurde ich, Hans Rupprecht, als Sohn des Kaufmanns Stephan Rupprecht und dessen Ehefrau Christine, geb. Blümlein, geboren.

Von 1936 bis 1940 besuchte ich die Volksschule in Nürnberg. 1940 trat ich in das Melanchthon-Gymnasium in Nürnberg ein. 1949 legte ich die Reifeprüfung ab und begann im Wintersemester 1949/50 mit dem Studium der Physik. Nach der Diplomvorprüfung 1952 begann ich am Institut für Angewandte Physik mit einer Diplomarbeit über: „Herstellung von Zinkoxydeinkristallen aus der Gasphase“. Im Februar 1955 legte ich die Diplomprüfung ab.

